

JP4120176

Publication Title:

WATER ABSORBING AGENT AND PRODUCTION THEREOF

Abstract:

Abstract of JP4120176

PURPOSE:To obtain a water absorbing agent having good magnification of water absorption, water absorption rate and gel strength and useful as a paper diaper by adding a water-insoluble inorganic material and OH-containing monoepoxy compound to a COOH-containing water absorbing resin and subjecting the blend to crosslinking treatment. **CONSTITUTION:**The aimed water absorbing agent having good magnification of water absorption, water absorption rate and gel strength is obtained by adding (B) 0.01-10 pts.wt. water-insoluble inorganic material (e.g. colloidal silica) and (C) 0.01-10 pts.wt. OH-containing monoepoxy compound (e.g. glycidol) to (A) 100 pts.wt. COOH-containing water absorbing resin, preferably in the form of an aqueous solution in such a manner as to simultaneously add the component B and component C or previously add the component B or C, preferably as to impregnate the surface part of the component A with the component C, heating the resultant impregnated resin, preferably at 100-250 deg.C, especially preferably 150-200 deg.C for 0.1-10hr and then subjecting the resin to crosslinking treatment. Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

⑫ 公開特許公報(A) 平4-120176

⑤Int.Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号 ⑬公開 平成4年(1992)4月21日
 C 08 L 101/08 KAW 7167-4 J
 C 08 K 3/00
 5/15
 C 08 L 33/02 LHR 7242-4 J
 101/08 KAA 7167-4 J
 // A 61 L 15/60
 7729-4C A 61 F 13/18 3 0 7 A
 審査請求 未請求 請求項の数 9 (全8頁)

⑭発明の名称 吸水剤及びその製造方法

⑰特 願 平2-240990

⑱出 願 平2(1990)9月11日

⑲発 明 者 唐 沢 義 光 群馬県藤岡市本郷903-61
 ⑲発 明 者 山 内 勇 次 群馬県高崎市岩鼻町239
 ⑲発 明 者 長 尾 晋 群馬県前橋市下川町12-11
 ⑲出 願 人 日本化薬株式会社 東京都千代田区富士見1丁目11番2号
 ⑲出 願 人 出光石油化学株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
 ⑲代 理 人 弁理士 川口 義雄 外4名

明 細 書

1. 発明の名称

吸水剤及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) カルボキシル基を有する吸水性樹脂を、水酸基を有するモノエポキシ化合物を用いて架橋処理してなり、水不溶性の無機物を含有する吸水剤。
- (2) カルボキシル基を有する吸水性樹脂に、水不溶性の無機物及び水酸基を有するモノエポキシ化合物を添加し、次いで架橋処理することを特徴とする吸水剤の製造方法。
- (3) 水酸基を有するモノエポキシ化合物の添加が、吸水性樹脂の表面部に、水酸基を有するモノエポキシ化合物を含浸させるものである請求項2記載の吸水剤の製造方法。
- (4) 水酸基を有するモノエポキシ化合物の添加を、有機溶媒と水不溶性の無機物の存在下に行なう、

請求項2又は3記載の吸水剤の製造方法。

(5) カルボキシル基を有する吸水性樹脂に、水不溶性の無機物と水酸基を有するモノエポキシ化合物とを同時に添加する請求項2又は3記載の吸水剤の製造方法。

(6) カルボキシル基を有する吸水性樹脂に、水酸基を有するモノエポキシ化合物を添加し、次いで、水不溶性の無機物を添加する請求項2又は3記載の吸水剤の製造方法。

(7) カルボキシル基を有する吸水性樹脂が有機溶媒に分散されている請求項5又は6記載の吸水剤の製造方法。

(8) 水酸基を有するモノエポキシ化合物をその水性溶液の形で添加する請求項2～7のいずれかに記載の吸水剤の製造方法。

(9) 架橋処理が、100～250℃の温度で加熱処理するものである請求項2～8のいずれかに記載の

吸水剤の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、吸水速度、ゲル強度などの性質が改良された吸水剤及びその製造方法に関する。

ポリアクリル酸塩等からなる吸水剤は自重の数百倍の水を吸収し、尿や血液に対しても高度の吸収能を有するので、生理用ナプキン、紙オムツ等に用いられる。

[従来の技術]

吸水剤として種々のタイプのものが知られているが、ポリアクリル酸塩系樹脂が主流を占めている。

吸水剤は、通常、粉末状、繊維状あるいは被膜状の形態で実用に供される。吸水剤の性能は吸水速度、吸水倍率、ゲル強度などの性質によって評価されるが、吸水倍率の高い軟質ゲルは吸水速度、

ゲル強度が劣り、一方、吸水速度、ゲル強度の優れた硬質ゲルは吸水倍率が低い傾向が見られる。

また、第二の方法として、無機物添加により吸水速度を改良する方法（特開昭61-58651号公報）、あるいは、吸水性樹脂及び無機質粉末の攪拌下、架橋剤および水を噴霧添加し、ついで加熱して架橋反応させ、そののち水を留去して吸水性樹脂をうる方法（特公昭63-43410号公報）がある。

[発明が解決しようとする課題]

カルボキシル基を有する吸水性樹脂の粉末は、吸水時に“ままこ”ができやすく、また、吸水倍率、吸水速度、ゲル強度などの性質が必ずしも両立せず、そのため、前述のような二次架橋（樹脂の表面部の架橋剤による処理）又は無機物による処理を必須とする。

上記第一の二次架橋の方法は、“ままこ”防止及び吸水速度の改善には効果を示すが、架橋のバラツキが大きく、ゲル強度が弱く、ゲル強度を強

くすると、吸水倍率のかかなりの低下を伴うという欠点があった。

一方、上記第二の方法は、吸水倍率、ゲル強度の向上には有効であるが、吸水速度が充分でなく、架橋時のバラツキが大きく、無機質粉末も大量に必要とするという欠点があった。

カルボキシル基を有する吸水性樹脂の粉末を吸水剤として用いた場合の実用上の問題として、“ままこ”の生成があげられる。“ままこ”が生成すると、樹脂粉末の水に接した部分が吸水膨潤して塊状のゲルとなり、水の内部への浸透を妨げてしまう。また、粉末粒子一個のみをみても、表面部のゲルが内部への水の浸透を妨げ、吸水速度が低下するという傾向が見られる。こうした現象は吸水倍率の高い軟質ゲルで著しい。

“ままこ”現象を防止するために樹脂の表面を処理する方法が知られている。第一の方法として、樹脂粒子の表面部を浸透性の架橋により硬質ゲルにする方法（特公昭59-6696号公報、特公昭60-18690号公報、特公昭61-48521号公報）があり、架橋剤として、多価エポキシ化合物が多く用いら

れる。また、第二の方法として、無機物添加により吸水速度を改良する方法（特開昭61-58651号公報）、あるいは、吸水性樹脂及び無機質粉末の攪拌下、架橋剤および水を噴霧添加し、ついで加熱して架橋反応させ、そののち水を留去して吸水性樹脂をうる方法（特公昭63-43410号公報）がある。

一方、上記第二の方法は、吸水倍率、ゲル強度の向上には有効であるが、吸水速度が充分でなく、架橋時のバラツキが大きく、無機質粉末も大量に必要とするという欠点があった。

[課題を解決するための手段]

上記問題点を解決するために種々の処理剤、処理方法について検討したところ、水不溶性の無機質と特定の架橋剤の相乗効果により、実用的性質のバランスした、改良された吸水剤が得られること、及び、これを工業的に安価に製造する方法を見出し、本発明を完成した。

即ち本発明は、

(1) カルボキシル基を有する吸水性樹脂を、水酸基を有するモノエポキシ化合物を用いて架橋処理してなり、水不溶性の無機物を含有する吸水剤、

(2) カルボキシル基を有する吸水性樹脂に、水不溶性の無機物及び水酸基を有するモノエポキシ化合物を添加し、次いで架橋処理することを特徴とする吸水剤の製造方法、

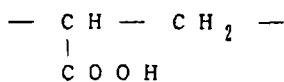
(3) 水酸基を有するモノエポキシ化合物の添加が、吸水性樹脂の表面部に、水酸基を有するモノエポキシ化合物を含浸させるものである上記(2)に記載の吸水剤の製造方法、

(4) 水酸基を有するモノエポキシ化合物の添加を、有機溶媒と水不溶性の無機物の存在下に行なう、上記(2)又は(3)に記載の吸水剤の製造方法、

(5) カルボキシル基を有する吸水性樹脂に、水不溶性の無機物と水酸基を有するモノエポキシ化合物とを同時に添加する上記(2)又は(3)に記載の吸水剤の製造方法、

(6) カルボキシル基を有する吸水性樹脂に、水酸基を有するモノエポキシ化合物を添加し、次いで、

する能力を有する樹脂であればいずれも使用できる。好ましいものとしては、



で示される構造単位を有する重合体が挙げられ、例えば、アクリル酸—アクリル酸塩系架橋共重合体、デンプン—アクリル酸グラフト架橋重合体、デンプン—アクリロニトリルグラフト重合体加水分解物の架橋物、酢酸ビニル—アクリル酸エステル共重合体ケン化物の架橋物等が挙げられる。

通常は、これらの重合体に含まれるカルボキシル基の50～95%がアルカリ金属塩として中和された状態にある。

特に好ましい吸水性樹脂としては、アクリル酸5～50モル%、アクリル酸アルカリ金属塩45～94モル%、架橋剤0.01～5モル%、その他のエチレン性不飽和単量体0～10モル%の重合体が挙げら

水不溶性の無機物を添加する上記(2)又は(3)に記載の吸水剤の製造方法、

(7) カルボキシル基を有する吸水性樹脂が有機溶媒に分散されている上記(5)又は(6)に記載の吸水剤の製造方法、

(8) 水酸基を有するモノエポキシ化合物をその水性溶液の形で添加する上記(2)～(7)のいずれかに記載の吸水剤の製造方法、

(9) 架橋処理が、100～250℃の温度で加熱処理するものである上記(2)～(8)のいずれかに記載の吸水剤の製造方法、

に関する。

以下、本発明を詳細に説明する。

カルボキシル基を有する吸水性樹脂(以下、「吸水性樹脂」という)としては、種々のものが使用でき、特に限定されず、カルボキシル基を有し、実質的に水に不溶であるが水を吸収して膨潤

れる。

アクリル酸アルカリ金属塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩等が挙げられる。

架橋剤としては公知の種々のものが使用でき、例えば、ジビニルベンゼン、メチレンビス(メタ)アクリルアミド、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールエチレンオキサイド変性テトラ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

又、任意成分であるその他のエチレン性不飽和単量体としては例えば、メタクリル酸又はその塩、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロニト

リル、(メタ)アクリル酸アルキルエステル等が挙げられる。

なお、本発明で原料として用いる吸水性樹脂の形態は特に限定されないが、粉末状が好ましく、通常10～600メッシュの粒径の微粒子を用いるのが好ましい。

水不溶性の無機物(以下、「無機物」という)としては、例えば、カオリン、タルク、珪藻土、ベントナイト、シリカ、アルミナ、アルミノシリケート、ゼオライト、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、リン酸カルシウム、酸化チタン、酸化亜鉛、ジルコニア等が挙げられ、好ましいものとしては、コロイド状シリカ、アエロジル粉末、コロイド状アルミナ、微粉末アルミナ、微粉末酸化チタン、微粉末カオリン等が挙げられる。

無機物の粒径は小さい程よく、例えば、平均粒径が 100μ 以下のものが好ましく、特に 1μ 以下

対して、好ましくは0.01～10重量%、特に好ましくは0.1～5重量%である。

吸水性樹脂に無機物及びモノエポキシ化合物を添加する方法としては、種々の方法が採用でき、特に限定されない。

例えば、吸水性樹脂を有機溶媒に分散させ又は分散させないで、これに無機物又はそれが水及び/又は有機溶媒中に分散したものと、モノエポキシ化合物又はその水及び/又は有機溶媒溶液を加える。無機物とモノエポキシ化合物の添加順序は特に限定されず、いずれを先に加えてもよく、又、両者を同時に添加してもよい。特に好ましい方法としては、吸水性樹脂に有機溶媒と無機物を添加し、有機溶媒中に吸水性樹脂が分散した状態となし、これにモノエポキシ化合物を添加する方法、又は、吸水性樹脂に(好ましくは、吸水性樹脂を有機溶媒に分散させたものに)、無機物とモノエ

のものが好ましい。

無機物は、吸水性樹脂100重量部に対して、好ましくは0.01～10重量部、特に好ましくは0.1～1重量部用いられる。

水酸基を有するモノエポキシ化合物(以下、「モノエポキシ化合物」という)としては、例えば、グリシドール、エチレングリコールモノグリシジルエーテル、プロピレングリコールモノグリシジルエーテル、グリセリンモノグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンモノグリシジルエーテル、ジエチレングリコールモノグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールモノグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールモノグリシジルエーテル、p-キシリレングリコールモノグリシジルエーテル等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

モノエポキシ化合物の使用量は、吸水性樹脂に

ポキシ化合物を同時に添加する方法である。モノエポキシ化合物は、水性溶液の形で添加するのが好ましい。ここで、水性溶液とは、水溶液あるいは水に対して好ましくは10重量%以下の有機溶媒を含む溶液であり、無機物を含んでいてもよい。

吸水性樹脂に無機物及びモノエポキシ化合物を添加する際、吸水性樹脂を攪拌しながら添加を行なうのが好ましく、又、噴霧等により添加を行なってもよい。

モノエポキシ化合物の添加は、吸水性樹脂の表面部に、モノエポキシ化合物を含浸させるように行なうのが好ましい。

モノエポキシ化合物を添加する際の水の量又は有機溶媒の量を適宜選択することにより、吸水性樹脂の主として表面部に、モノエポキシ化合物を含浸させることができる。ここで表面部とは、樹脂の外側表面だけでなく表面近傍部をも意味する。

有機溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、イソプロピルエーテル、アセトニトリル等が用いられる。

吸水性樹脂の表面部にモノエポキシ化合物を含浸させる場合、分散媒及び溶媒等として用いる有機溶媒の総量は、吸水性樹脂 100重量部に対して、好ましくは 1~50重量部、特に好ましくは 3~30重量部であり、又、使用する水の総量は、吸水性樹脂 100重量部に対し好ましくは 3~50重量部、特に好ましくは 5~30重量部である。

このようにして得られた含浸樹脂を架橋処理することにより、主として表面部が内部より架橋密度の高い吸水剤がえられる。架橋処理は、通常、含浸樹脂を加熱処理することにより行なわれる。

本発明において、吸水性樹脂は、無機物によってコーティングされた状態にあり、又、有機溶媒

かも吸水剤の性能においては何等劣る点はない。又、本発明の方法において、吸水性樹脂を有機溶媒に分散させた場合には、ブロッキングを起こすという心配も全くなくなる。

また、この際使用される有機溶媒の量も吸水性樹脂 100重量部に対し従来の技術が80~500重量部であるのに対し、本発明ではその1/10~1/100の1~50重量部で十分であり、工業的にも非常に有利な方法である。本発明の方法を用いることにより、吸水能が良好で、吸水速度が速く、吸水時のゲルがべとつかず、しかもゲル強度の大きい吸水剤を容易に作ることができる。

本発明による吸水剤は、紙オムツ、生理用ナプキン等の衛生材料、土壌に対する保水剤、土木建築用の止水剤、結露防止剤、バップ剤、シップ剤、乾燥剤、水分調整剤等に広範に使用できる。

を用いる場合はそれが該有機溶媒に分散された状態にあり、モノエポキシ化合物のエポキシ基は、加熱により、吸水性樹脂に含まれるカルボキシル基と反応しエステル結合を形成する。一方、残った水酸基は、さらに加熱することにより、水がなくなつて、吸水性樹脂が析出した状態において、吸水性樹脂のカルボキシル基と反応して、架橋構造が生成する。この際、エポキシ基とカルボキシル基の反応は50℃以上に加熱することにより起こり、又、水酸基とカルボキシル基のエステル化反応は、100℃以上に加熱し水が蒸発した後に起こり、これにより架橋が生成する。従つて、本発明において、架橋処理は、好ましくは 100~250℃、特に好ましくは 150~200℃で 0.1~10時間加熱処理することにより行なうことができる。

本発明の方法によれば、無機物の使用量は従来の技術の 1/3~1/10以下に減らすことができ、し

[実施例]

以下、実施例、比較例及び応用例により、本発明を更に具体的に説明する。なお、実施例及び比較例中の「部」は「重量部」を示す。

実施例 1

アクリル酸ナトリウム75部、アクリル酸24.7部及びメチレンビスアクリルアミド0.12部からなるアクリル系単量体の43%水溶液 233部に、過硫酸アンモニウム0.03部及び亜硫酸水素ナトリウム0.01部を加え、窒素雰囲気中30~100℃で5時間静置重合し、ゲル状含水重合体を得た。このゲル状含水重合体を 170℃の熱風乾燥器で乾燥後、18メッシュ金網で篩分けし、18メッシュ通過物（粉体A）を得た。

この粉体A 40部に対し、コロイダルシリカ（日産化学製スノーテックスO；20%水溶液）0.8部及びメタノール4部の混合物を加えて分散し、こ

れに、グリシドール0.24部を水 2.4部に溶かした溶液を加え攪拌した。得られた混合物を、180℃の熱風乾燥器で30分間加熱乾燥し吸水剤Jを得た。

比較例 1

実施例 1 で得られた粉体 A 40部に、メタノール 4部を加えて分散し、これに、エチレングリコールジグリシジルエーテル0.24部及び水 2.4部の混合液を攪拌しながら加え 180℃で30分間加熱乾燥して吸水剤 X を得た。

比較例 2

実施例 1 で得られた粉体 A 40部にコロイド状シリカ（日産化学製スノーテックス O ; 20%水溶液）0.8部を加えて分散し、これにエチレングリコールジグリシジルエーテル 0.1部を水 4部に溶かした溶液を加え、得られた混合物を 150℃の熱風乾燥機で50分間加熱乾燥させ吸水剤 Y を得た。

行った。

重合終了後、n-ヘキサンを濾別した後、減圧乾燥し粉体 B を得た。粉体 B 40部を微粒子状シリカ（日本アエロジル製アエロジル 200）0.3部を含むテトラヒドロフラン10部に分散させ、これにグリセリンモノグリシジルエーテル 0.3部を水 4部に溶解して加え、180℃で30分間加熱乾燥して吸水剤 L を得た。

実施例 4

実施例 3 で得た粉体 B 40部に対し、アルミナシリケート微粉末（日本ジークライト製ジークライト）0.4部及びエタノール10部を加えて分散し、これに、ポリエチレングリコールモノグリシジルエーテル（分子量 450）2部を水 3部に溶解した溶液を加えて混合し、190℃で10分間加熱乾燥して吸水剤 M を得た。

実施例 2

実施例 1 で得られた粉体 A 40部に、メタノール 4部を加えて分散し、これに、エチレングリコールモノグリシジルエーテル 0.1部を水 4部に溶かした溶液を加えて混合した。

これに、コロイダルアルミナ（日産化学製アルミナ 100 ; 10%水分散液）2.0部及びメタノール 2部の混合物を加えて、得られた混合物を 150℃の熱風乾燥機で50分間加熱乾燥させ吸水剤 K を得た。

実施例 3

反応器に n-ヘキサン 300部を取り、ソルビタンモノステアレート 0.9部を溶解した。次いで、この中に、アクリル酸30部を水 40部に溶解した後 12.5部のカセイソーダで中和し更に過硫酸カリ 0.06部を溶解して得たモノマー水溶液を加えて分散させ、窒素気流下65℃に保って、5時間重合を

実施例 5

実施例 3 で得た粉体 B 40部に対しアルミナ微粉末（日本アエロジル製アルミニウムオキシド）0.4部及びジオキサン10部を加えて分散し、グリシドール 0.4部、水 2部の混合溶液を加えて混合し、150℃で50分間加熱乾燥して吸水剤 N を得た。

実施例 6

実施例 3 に準じて重合を行った。但しソルビタンモノステアレートの代りにイソブチレン-無水マレイン酸共重合体（粘度平均分子量約10,000）2.5部を用いた。重合終了後、減圧乾燥して水 20重量%を含む粉体 C を得た。粉体 C 40部にエチレングリコールモノグリシジルエーテル 0.2部とメタノール 3部の混合溶液を加えて良く混合し、更に、酸化チタン微粉末（日本アエロジル製チタンオキシド）0.3部及びメタノール 3部を加えて、160℃で40分間加熱乾燥して吸水剤 O を得た。

実施例 7

実施例 6 に準じて重合を行った。但し、重合終了前にグリシドール 0.20 部を加えて減圧乾燥し、粉体 D を得た。粉体 D 40 部にシリカ微粉末（日本アエロジル製アエロジル 130） 0.3 部及びメタノール 10 部を加えて分散し、これにグリシドール 0.2 部と水 2 部の混合溶液を加えて良く混合し、160℃で40分間加熱乾燥し吸水剤 P を得た。

実施例 8

アクリル酸ナトリウム 75 部、アクリル酸 24.8 部及びポリエチレングリコールジアクリレート（分子量 302） 0.20 部からなるアクリル系単量体の 40% 水溶液 250 部に過硫酸アンモニウム 0.03 部、35% 過酸化水素 0.5 部及び L-アスコルビン酸 0.01 部を加え、窒素雰囲気中 20～100℃で5時間静置重合し、ゲル状含水重合体を得た。このゲル状含水重合体を 180℃の熱風乾燥器で乾燥後、18メッシュ

篩分けし、18メッシュ通過物（粉体 F）を得た。

この粉体 F 40 部に対し、アルミナ微粉末（日本アエロジル製アルミニウムオキサイド C） 0.4 部、メタノール 8 部を加えて分散しこれに、グリシドール 0.24 部を水 2.0 部に溶かした溶液を加え攪拌した。

得られた混合物を、150℃の熱風乾燥器で50分間加熱乾燥し吸水剤 R を得た。

実施例 10

実施例 9 で得られた吸水性樹脂粉体 F 40 部に対し、メタノール 8 部を加えて分散し、これにコロイド状シリカ（日産化学製スノーテックス O；20% 分散液） 1.0 部、グリシドール 0.2 部及び水 1.2 部の混合物を加えて攪拌した。得られた混合物を、200℃の熱風乾燥器で15分間加熱乾燥して、吸水剤 S を得た。

なお、上記のいずれの実施例においても、モノ

シユ金網で篩分けし、18メッシュ通過物（粉体 E）を得た。

この粉体 E 40 部に対し、コロイド状シリカ（日産化学製スノーテックス O；20% 分散液） 1.5 部及びメタノール 4 部の混合物を加えて分散しこれに、グリシドール 0.16 部を水 2.0 部に溶かした溶液を加え攪拌した。得られた混合物を、180℃の熱風乾燥器で30分間加熱乾燥し吸水剤 Q を得た。

実施例 9

アクリル酸ナトリウム 75 部、アクリル酸 24.9 部及び、ジペンタエリスリトールトリアクリレート 0.05 部からなるアクリル酸塩系単量体の 43% 水溶液 233 部に過硫酸カリウム 0.03 部、35% 過酸化水素 0.1 部及び L-アスコルビン酸 0.01 部を加え、窒素雰囲気中 20～100℃で5時間静置重合し、ゲル状含水重合体を得た。このゲル状含水重合体を 150℃の熱風乾燥器で乾燥後、18メッシュ金網で

エポキシ化合物を添加したのち加熱乾燥する前の時点で得られるものは、モノエポキシ化合物が吸水性樹脂の表面部に含浸されたものであった。

応 用 例

実施例 1～10 で得られた吸水剤 J～S、未処理の粉体 A～F 及び比較例 1～2 で得られた吸水剤 X～Y の吸水倍率、吸水速度、ゲル強度及び“ままこ”の有無を表 1 に示した。

表 1

| | 吸水倍率 0.9% NaCl 水 | 吸水速度 (g/0.3g 樹脂) | | | ゲル強度 (g/cm ²) | ままこ |
|-------|---------------------|------------------|-----|------|------------------------------|-----|
| | | 1分 | 5分 | 20分 | | |
| 吸水剤 J | 57 | 4.5 | 7.9 | 9.7 | 175 | なし |
| K | 61 | 5.0 | 8.2 | 9.5 | 165 | なし |
| L | 52 | 4.2 | 7.4 | 9.3 | 182 | なし |
| M | 53 | 3.2 | 6.8 | 8.8 | 178 | なし |
| N | 65 | 4.5 | 7.5 | 9.3 | 189 | なし |
| O | 47 | 3.8 | 7.2 | 9.1 | 165 | なし |
| P | 59 | 5.4 | 8.7 | 10.3 | 246 | なし |
| Q | 61 | 4.5 | 6.9 | 9.8 | 200 | なし |
| R | 64 | 5.2 | 8.5 | 10.2 | 174 | なし |
| S | 51 | 3.7 | 7.0 | 9.5 | 238 | なし |
| 粉 体 A | 68 | 2.0 | 4.8 | 6.6 | 21 | あり |
| B | 94 | 1.0 | 1.5 | 1.8 | 3 | あり |
| C | 102 | 2.0 | 3.1 | 4.0 | 13 | あり |
| D | 65 | 3.5 | 5.6 | 6.8 | 74 | なし |
| E | 69 | 3.3 | 5.5 | 6.4 | 34 | あり |
| F | 72 | 3.5 | 5.1 | 5.5 | 21 | あり |
| 吸水剤 X | 53 | 3.6 | 7.0 | 8.5 | 74 | なし |
| Y | 56 | 2.0 | 3.8 | 4.8 | 21 | なし |

なお、吸水倍率、吸水速度及びゲル強度は次のように測定した。

○吸水倍率

吸水剤又は粉体 0.5 g に 0.9% 食塩水を 200 g 加え、1 時間後 200 メッシュの金網で濾過し、吸水した樹脂の重量を量り、これを吸水させる前の重量で割って吸水倍率を求める。

○吸水速度

測定装置として径 7 cm の G 1 ガラスフィルターと径 1.4 cm の目盛つき試験管を U 字に繋ぐ。吸水剤又は粉体 0.3 g をガラスフィルター上に均一に広げ、等水位に人工尿を加え、1 分、5 分、20 分後の吸収した量を水位の下降を読取るにより測る。人工尿は尿素 1.94 g、食塩 0.80 g、硫酸マグネシウム 0.11 g 及び塩化カルシウム 0.06 g を純水 97.09 g に溶かして 100 g とする。

○ゲル強度

200 ml のビーカーに吸水剤又は粉体 2 g を量り取り、2 g のメタノールを加えて浸漬させた後、40 g の純水を一気に加えかき混ぜて、吸水ゲルを形成させる。その後、ビーカー内の吸水ゲル上に径 6 cm の円柱状のアダプターを乗せ、テンシロンで圧縮して、ゲルが流動し始めるときの強度を測定する。ゲル強度は円柱の単位面積当たりの応力で表す。

又、“ままこ”については、吸水剤粉末 1 部に水 100 部を加えて、“ままこ”の有無を観察した。

[発明の効果]

本発明の吸水剤は、吸水倍率、吸水速度及びゲル強度とも良好な性能を示し、しかも、“ままこ”の発生がない等、どの性質もバランスのとれた吸水剤である。

Appendix 4: JP-A No. H4-120176

2. Claims

(1) A water absorbing agent which is prepared by subjecting a water-absorbable resin having a carboxyl group to a crosslinking treatment using a monoepoxy compound having a hydroxyl group, and which comprises a water-insoluble inorganic substance.

(2) A process for producing a water absorbing agent which comprises adding a water-insoluble inorganic substance and a monoepoxy compound having a hydroxyl group to a water-absorbable resin having a carboxyl group, and then subjecting the mixture to a crosslinking treatment.

(3) The process for producing a water absorbing agent according to claim 2 wherein the addition of the monoepoxy compound having a hydroxyl group is carried out by allowing the surface part of the water-absorbable resin to be impregnated with the monoepoxy compound having a hydroxyl group.

(4) The process for producing a water absorbing agent according to claim 2 or 3 wherein the addition of the monoepoxy compound having a hydroxyl group is carried out in the presence of an organic solvent and a water-insoluble inorganic substance.

(5) The process for producing a water absorbing agent according to claim 2 or 3 wherein the water-insoluble inorganic substance and the monoepoxy compound having a hydroxyl group are simultaneously added to the water-absorbable resin having a carboxyl group.

(6) The process for producing a water absorbing agent according to claim 2 or 3 wherein the monoepoxy compound having a hydroxyl group is added to the water-absorbable resin having a carboxyl group, and then the water-insoluble inorganic substance is added thereto.

(7) The process for producing a water absorbing agent according to claim 5 or 6 wherein the water-absorbable resin having a carboxyl group is dispersed in an organic solvent.

(8) The process for producing a water absorbing agent according to any one of claims 2 to 7 wherein the monoepoxy compound having a hydroxyl group is added in the form of the aqueous solution thereof.

(9) The process for producing a water absorbing agent according to any one of claims 2 to 8 wherein the crosslinking treatment is a heat treatment carried out at a temperature of 100 to 250°C.

page 2 from left upper column, line 10 to left lower column, line 7:

[Prior Art]

Various types of water absorbing agents have been known, and polyacrylate based resins have been primarily used.

The water absorbing agents are subjected to practical applications usually in the form of powder, fiber or film. Performances of the water absorbing agent are evaluated according to properties such as water absorption speed, water absorption capacity, gel strength and the like. Soft gel having a high water absorption capacity is likely to be inferior in water absorption speed and gel strength, and in contrast, hard gel that is excellent in water absorption speed and gel strength tends to exhibit low water absorption capacity.

Problems in practical applications in which powder of the water-absorbable resin having a carboxyl group is used as a water absorbing agent include generation of "unmixed-in lump of powder". When the "unmixed-in lump of powder" is generated, a part of the resin powder being in contact with water absorbs water and is swollen to form massive gel, which prevents permeation of water toward the interior. Also, even though attention is focused on only one powder particle, the gel on the surface part prevents water permeation toward the interior, and thus the water absorption speed tends to be lowered. Such phenomenon is remarkable in soft gel having a high water absorption

capacity.

In order to prevent the phenomenon of generation of "unmixed-in lump of powder", methods of treating the surface of the resin have been known. In the first method, surface part of the resin particles is subjected to permeating crosslinking to convert into hard gel (JP-B No. S59-6696, JP-B No. S60-18690, JP-B No. S61-48521), in which a polyvalent epoxy compound is often used as a cross-linker. Further, in the second method, the water absorption speed is improved by adding an inorganic substance (JP-A No. S61-58657), or a cross-linker and water are added by spraying under stirring of the water-absorbable resin and an inorganic substance powder, followed by heating to allow the crosslinking reaction, and thereafter water is removed by evaporation to obtain the water-absorbable resin (JP-B No. S63-43410).

page 3 from left lower column, line 14 to right lower column, line 1:

Examples of particularly preferable water-absorbable resin include polymers containing 5 to 50 mol% acrylic acid, a 45 to 94 mol% acrylic acid alkali metal salt, a 0.01 to 5 mol% cross-linker, and 0 to 10 mol% other ethylenic unsaturated monomer.

page 3 from right lower column, line 15 to page 4, left upper column, line 2:

Also, examples of the other ethylenic unsaturated monomer that is an arbitrary component include e.g., methacrylic acid or salts thereof, (meth)acrylamide, (meth)acrylonitrile, (meth)acrylic acid alkyl ester and the like.

page 7 from right upper column, line 9 to right lower column, line 3:

Example 9

To 233 parts of a 43% aqueous solution of acrylate based monomer including 75 parts of sodium acrylate, 24.9 parts of acrylic acid and 0.05 parts of dipentaerythritol triacrylate were added 0.03 parts of potassium persulfate, 0.1 parts of 35% hydrogen peroxide and 0.01 parts of L-ascorbic acid, and the mixture was stood still in a nitrogen atmosphere at 20 to 100°C for 5 hours to permit polymerization. Accordingly, a water-containing gel state polymer was obtained. This water-containing gel state polymer was dried with a hot-air dryer at 150°C, and sieved with a 18-mesh wire mesh to obtain 18-mesh passed material (powder F).

To 40 parts of this powder F were added 0.4 parts of fine alumina powder (manufactured by NIPPON AEROSIL CO., LTD., Aluminumoxide C) and 8 parts of methanol. The mixture was allowed to disperse, and thereto was added a solution in which 0.24 parts of glycidol was dissolved in 2.0 parts of water, which mixture was stirred.

Thus resulting mixture was subjected to drying by heating in a hot-air dryer at 150°C for 50 min to obtain a water absorbing agent R.

Example 10

To 40 parts of the water-absorbable resin powder F obtained in Example 9 was added 8 parts of methanol. The mixture was allowed to disperse, and thereto was added a mixture including 1.0 part of colloidal silica (manufactured by Nissan Chemical Industries, Ltd., Snowtex 0: 20% dispersion liquid), 0.2 parts of glycidol and 1.2 parts of water, followed by stirring. Thus resulting mixture was subjected to drying by heating in a hot-air dryer at 200°C for 15 min to obtain a water absorbing agent S.

In any one of the foregoing Examples, product obtained at the time point after adding the monoepoxy compound but before subjecting to drying by heating was the water-absorbable resin of which surface part was

impregnated with the monoepoxy compound.